

684.3175



#4/Priority paper
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)	
	:	Examiner: Not Yet Assigned
SHINJIRO OKADA. ET AL.)	
	:	Group Art Unit: 2871
Application No.: 09/825,991)	
	:	
Filed: April 5, 2001)	
	:	
For: CONDUCTIVE LIQUID)	
CRYSTAL DEVICE AND	:	
ORGANIC)	
ELECTROLUMINESCENCE	:	
DEVICE)	July 6, 2001

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese

Priority Application:

No. 2000-106380 filed April 7, 2000.

A certified copy of the priority document is enclosed.

The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of the claim to priority and priority document.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our below listed address.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants

Registration No. 31865
1

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 182697 v 1



CFE31754S (1/1)
106380/2000

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 4月 7日

出願番号

Application Number:

特願2000-106380

出願人

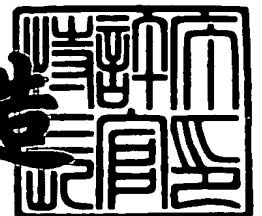
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年 4月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3035613

【書類名】 特許願

【整理番号】 4132011

【提出日】 平成12年 4月 7日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C09K 19/00

【発明の名称】 導電性液晶素子

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 岡田 伸二郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 坪山 明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 滝口 隆雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 森山 孝志

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100069017

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015417

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性液晶素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二枚の対向した電極間に液晶性有機物層を形成した導電性液晶素子において、該液晶性有機物層が導電性の異なる複数の領域で形成されていることを特徴とする導電性液晶素子。

【請求項 2】 前記液晶性有機物層の導電性の異なる領域が液晶分子の配向状態を変化させることによって形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の導電性液晶素子。

【請求項 3】 前記液晶性有機物層の配向状態の変化をレーザーの照射によって形成したことを特徴とする請求項 2 記載の導電性液晶素子。

【請求項 4】 前記液晶性有機物層の配向状態の変化を電圧印加によって形成したことを特徴とする請求項 2 記載の導電性液晶素子。

【請求項 5】 二枚の対向した電極間に液晶性有機物層を形成した導電性液晶素子において、該液晶性有機物層に配向状態の異なる領域を形成し、該配向状態の変化を発光量の変化に変換して表示することを特徴とする導電性液晶素子。

【請求項 6】 二枚の対向した電極間に二層以上の有機物層を形成した導電性液晶素子において、少なくとも一つの有機物層が液晶性有機物層であり、該液晶性有機物層に導電性の異なる領域を形成し、該液晶性有機物層の導電性の変化を発光量の変化に変換して表示することを特徴とする導電性液晶素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は導電性液晶素子に関し、特に導電性液晶を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子と記す）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機 EL 素子は 1960 年代にアントラセン単結晶などの有機固体でのキャリア注入型 EL が詳しく研究されていた。これらは単層型のものだったが、その後

T a n g 等は正孔注入電極と電子注入電極の間に発光層と正孔輸送層を有する積層型有機 E L 素子を提案した。これらの注入型 E L の発光メカニズムは、(1) 陰極からの電子注入と陽極からの正孔注入、(2) 電子と正孔の固体中の移動、(3) 電子と正孔の再結合、(4) 生成された一重項励起子からの発光という段階を経る点で共通する。

【0003】

積層型有機 E L 素子の代表例としては、陽極としてガラス基板上に I T O 膜を形成し、その上に T P D (N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン) を約 50 nm の厚みで形成し、その上部に A l q 3 (トリス (8 - キノラリト) アルミニウム) を約 50 nm の厚みで形成し、さらに陰極として A l, L i 合金を蒸着することで素子を構成する。陽極に用いる I T O の仕事関数を 4.4 ~ 5.0 e V にすることで T P D に対して正孔を注入し易くし、陰極には仕事関数の出来るだけ小さな金属で安定な物を用いる。例えば、A l と L i の合金や M g と A g の合金などである。この構成によると 5 V ないし 10 V の直流電圧を印加すると緑色の発光が得られる。

【0004】

また、キャリア輸送層として導電性液晶が存在することも知られている。例えば、D. A d a m e t a l, "N a t u r", V o l. 371, P141 には、長鎖トリフェニレン系化合物である、ディスコティック液晶の液晶相 (D h 相) の移動度が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V sec}$ であり、メソフェーズ (中間相、液晶相ではない) での移動度が $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V sec}$ である事が報告されている。さらに、棒状液晶においても、半那純一 "応用物理"、第 68 巻、第 1 号、p 26 によると、フェニルナフタレン系のスメクティック B 相における移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V sec}$ 以上である事が報告されている。

【0005】

このような液晶をエレクトロルミネッセンス (E L) に利用する試みとしては、I N G A H. S T A P F F e t a l, "L i q u i d C r y s t a l s", 1997, V o l. 23, N o 4, p p 613 ~ 617 にはトリフェニレン

系のディスコティック液晶を用いた有機ELデバイスが報告されている。他に“POLYMERS FOR ADVNCD TECHNOLOGIES”, Vol. 9, 443~460頁, 1998年や、“ADVANCED MATERIALS” Vol. 9, No. 1, 48頁, 1997年、にも示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

これまでの有機EL素子はモノマーを使用したものは結晶状態を用いるために幾つかの問題点があった。第一の問題点としては、ITO等の電極からの有機層への電子、正孔の注入効率が低いことがあった。これは有機分子が結晶状態をとる場合には微小結晶粒界がキャリアの伝導障害となるので、通常はアモルファス状態で使われるが、この場合のキャリア注入効率は低く、有機EL素子が電流量を確保できない大きな原因となっていた。

【0007】

有機EL素子の電子構造はエネルギーギャップが約3 eV以上と大きいため熱励起型の自由キャリアは存在せず、電極からの注入キャリアが電流（空間電荷制限電流）を形成することになるので、電極からのキャリア注入効率は重大な問題になっていた。注入効率が低いため電流量を確保するためには印加電圧を大きくしなければならず、ひいてはそれが素子層厚の薄膜化につながり、電極間の電氣的短絡や容量性負荷を増大させる原因となっていた。

【0008】

さらに、有機EL素子の第二の問題点としては水の侵入や水分の影響による発光特性の劣化、有機層間の化学反応などによる劣化、駆動劣化などの耐久性の悪いことが問題となっていた。通常の有機EL素子においては有機物積層の後に金属膜を蒸着することによって陰極を形成するが、陰極に適するような仕事関数の小さな金属は酸化され易く、耐久性が低い。また、スパッタによる保獲膜を形成する場合もその形成温度が高い場合（一般には100℃が限界である）は有機層の劣化をもたらし、また膜の応力による素子構造の破壊なども問題となっていた。

【0009】

また、キャリア輸送層として導電性液晶を用いる場合の問題点としてはオーダーの高い液晶層は配向させにくことが挙げられる。液晶分子がその π 電子供役面を配列させてスタックすることで、高次の導電性が得られるため、その「配向性」は導電性液晶の導電性に直接影響する。配向性が悪い場合には電子やホールの導電に関して液晶層中にトラップサイトを形成してしまい、導電性を全く失ってしまう事もある。

【 0 0 1 0 】

本発明は、この様な従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、電極上に導電性液晶性有機物層を形成し、該導電性液晶性有機物層の一部または全部の配向状態を制御することで、導電率を変化させ、メモリー性を有し、同一電圧で駆動しても発光輝度の異なる発光が得られる導電性液晶素子を提供することを目的とするものである。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、二枚の対向した電極間に液晶性有機物層を形成した導電性液晶素子において、該液晶性有機物層が導電性の異なる複数の領域で形成されていることを特徴とする導電性液晶素子である。

【 0 0 1 2 】

前記液晶性有機物層の導電性の異なる領域が液晶分子の配向状態を変化させることによって形成されていることが好ましい。

前記液晶性有機物層の配向状態の変化をレーザーの照射によって形成したことが好ましい。

前記液晶性有機物層の配向状態の変化を電圧印加によって形成したことが好ましい。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、二枚の対向した電極間に液晶性有機物層を形成した導電性液晶素子において、該液晶性有機物層に配向状態の異なる領域を形成し、該配向状態の変化を発光量の変化に変換して表示することを特徴とする導電性液晶素子である。

【 0 0 1 4 】

さらに、本発明は、二枚の対向した電極間に二層以上の有機物層を形成した導電性液晶素子において、少なくとも一つの有機物層が液晶性有機物層であり、該液晶性有機物層に導電性の異なる領域を形成し、該液晶性有機物層の導電性の変化を発光量の変化に変換して表示することを特徴とする導電性液晶素子である。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明は、電極上に導電性液晶性有機物層を形成し、且つ該導電性液晶性有機物層の一部または全部の配向状態を制御することで、上記導電性液晶性有機物層の一部または全部の導電率を変化させることにより発光特性を変化させたことを特徴とした導電性液晶素子、特に有機EL素子である。

【 0 0 1 6 】

有機EL素子の駆動に高電界 $10\text{ V} / 100\text{ nm}$ が必要な理由は、①有機層のキャリア（正孔および、電子）の移動度が低いことと、②電極から有機層へのキャリアの注入効率が悪いことが原因となっている。有機EL素子に用いる有機物はバンドギャップが約 3.0 eV と広いために伝導帯（LUMO）に熱励起型の自由電子が存在せず、電流はもっぱら電極より注入されるトンネル電流によって賄われる。この電極からの注入効率は電極の仕事関数と有機物のLUMO、HOMOの準位ギャップだけではなく、有機物の分子配列やその構造に大きく依存する面がある事が知られているが、通常の有機EL素子に用いられる有機化合物（例えば、TPD（N，N'-ジフェニル-N，N'-ジ（3-メチルフェニル）-1，1'-ビフェニル-4，4'-ジアミン）， α -NPD [ビス（N-（ナフチル）-N-フェニル）ベンジジン]，TAZ-01 [3-（4-ビフェニルイル）-4-フェニル-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1，2，4-トリアゾール]、Alq3など）は電流量をとるためには有機-電極接合界面に $10\text{ V} / 100\text{ nm}$ 程度の高電界を印加する必要がある。さらに有機物の移動度は $10^{-6} \sim 10^{-3}\text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 程度のものなので電流を確保するためにも素子に印加する電界は高電界が要求されていた。既に本出願人が出願した特願平11-255007号、特願平11-273879号では導電性液晶を液晶性電荷注入

層として採用することで上記問題点を改善している。

【 0 0 1 7 】

これに対して、本発明では液晶層の配向を制御するために液晶層を部分的に加熱して液晶層の相転移を制御することで行っている。その機能をつぎに箇条書きで説明する。

【 0 0 1 8 】

これは導電性液晶層の配向性を制御する一方法で、他の方法としては配向させない部分の電極形状を粗面化処理をほどこすなどの表面処理の手法が考えられる。

【 0 0 1 9 】

① 導電性液晶は移動度としては $10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ を超えるものが存在する。(文献 “Nature”, Vol. 371, P141, D. Adam et al)

② 導電性液晶は温度によって相転移してネマティック相もしくはディスコティックディスオーダー相などの低次の液晶相を持つために配向性をもち電極面上で液晶分子を配向させることができる。

【 0 0 2 0 】

③ ディスコティック液晶はトリフェニレンなどのコアの周囲に側鎖を構成する事で液晶性を発現させているが、この側鎖は金属基板表面 (ITO を含む) に対して濡れ性が悪く液晶状態ではトリフェニレンなどのコアが電極表面に対して配向するために、コア部分の π 電子供役面が電極表面で配向し、電極からのキャリアの受け渡しを容易にする効果がある。この事で通常のアモルファス状態の有機物に比べて注入効率を高めることができる。このように疎水系の側鎖を持つディスコティック液晶を金属表面 (ITO を含む) で配向させることによりキャリアの電極から有機層への注入効率を改善することができる。この効果は通常の棒状液晶においてもフェニル基やナフタレン基の配向によって同様に期待できる。

【 0 0 2 1 】

④ また、液晶をキャリア輸送層として用いる場合には蒸着法は他にないメリットがある。蒸着時の薄膜の状態が粗であるために、蒸着によって形成した薄膜

液晶層は配向させ易い。とくに蒸着基板の温度が分子の T_g （ガラス転移温度）以下になるような条件で蒸着した液晶膜は安定に粗な膜構造をとるので、加熱することによって液晶分子が再配列し易いものと考えられる。

【 0 0 2 2 】

⑤ 秩序度の高い高次の液晶相は流動性も低く配向が難しいが、液晶層の両側を π 電子供役面に対し平行配向性のある膜で挟むことによって配向性を上げることができる。等方相まで加熱する再配向は液体状態の液晶材料の他の材料に対する溶解性が強いために素子構成上望ましくないが、金属膜との間では溶解性はない。ただ、両側を金属膜で覆ってしまうと液晶層から他の有機層へのキャリアの受け渡しができなくなるので、一方の金属は光透過性の膜厚に設定しておく必要がある。金などの場合には細かく見れば島状の膜になってしまうが配向性から見るとない場合に比べて改善されている。

【 0 0 2 3 】

⑥ 液晶性を持つ分子は再配向処理（後処理）によって電極表面での分子配置を再構成することができるので注入効率を改善できる。後処理は液晶相温度へ加熱するだけでも粘性の低い場合には効果が大きい。等方相温度まで加熱しても改善効果がある。等方相まで加熱する場合には、用いる有機物質の T_g 以上にならないことが必要である。

【 0 0 2 4 】

⑦ 発光層と液晶層、中間金属層の間には保護層として同種のキャリアを導電する物質を用いることが有効である。

【 0 0 2 5 】

このような本発明の導電性液晶キャリア輸送層およびその構成は、光センサ、光導電体（複写機ドラム）、有機半導体素子（有機TFT）、温度センサ、空間変調素子などの種々の用途に応用して用いることができる。

【 0 0 2 6 】

図1は、本発明の導電性液晶素子の実施態様を示す概略断面図である。図1において、本発明の導電性液晶素子は、基板1上に透明電極（陽極）2を設け、該透明電極2の上に液晶性有機物層3と発光層5および金属電極（陰極）6をこの

順に形成してなり、該液晶性有機物層 3 が導電性の低い液晶非配向部分 5 a と導電性の高い液晶配向部分 5 b からなる導電性の異なる複数の領域で形成されていることを特徴とする。

【0027】

本発明に用いられる液晶性有機物層には、いずれかの温度において液晶相を有する液晶性化合物が用いられ、例えば導電性液晶、導電性高分子液晶が用いられる。導電性液晶の π 電子共鳴構造としてはトリフェニレン、ナフタレン、ベンゼン環などのほかに、例えばピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トロボロン環、アズレン環、ベンゾフラン環、インドール環、インダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。

【0028】

また、ディスコティック液晶のコア構造としてはトリフェニレン構造や上記構造のほかに、トルクセン骨格、メタルーフタロシアニン骨格、フタロシアニン骨格、ジベンゾピレン骨格、メタルーナフタロシアニン骨格、ジベンゾピレン骨格、ヘキサベンゾコロネン骨格などが挙げられる。

【0029】

陽極材料としては実施例で用いているITOの他に酸化インジウム、酸化すず、 Cd_2SnO_4 、酸化亜鉛、沃化銅、金、白金などが挙げられ、陰極材料としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびその合金であるナトリウム、カリウム、マグネシウム、リチウム、ナトリウムカリウム合金、マグネシウムインジウム合金、マグネシウム銀合金、アルミニウム、アルミニウムリチウム合金、アルミニウム銅合金、アルミニウム銅シリコン合金などが挙げられる。

【0030】

発光層材料としてはAlq3の他にBeBq, DTVBi, Eu(DBM)3(Phen)、さらにはジフェニルエチレン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ジアミノカルバゾール誘導体、ビススチリル誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、芳香性ジアミン誘導体、キナクリドン系化合物、

ペリレン系化合物、オキサジアゾール誘導体クマリン系化合物、アントラキノン誘導体などが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

保護層の材料としては、使用する液晶材料への拡散の少ない材料が望ましいので、分子体積の大きいものが望ましく、また使用温度ではディスオーダー相以下の液晶相を持たないことで、非液晶性材料であればさらに望ましい。

【 0 0 3 2 】

実施例に用いた材料以外の例としては下記のものなどがある。

1-TANTA (4, 4', 4"-トリ (1-ナフチルフェニルアミノ) トリフェニルアミン)

2-TANTA (4, 4', 4"-トリ (2-ナフチルフェニルアミノ) トリフェニルアミン)

TCTA (4, 4', 4"-トリ (N-カルバゾール) トリフェニルアミン)

p-DPA-TDAB (1, 3, 5-トリ [N-(4-ジフェニルアミノフェニル) フェニルアミノ] ベンゼン)

TDAB (1, 3, 5-トリ (ジフェニルアミノ) ベンゼン)

TDTA (4, 4', 4"-トリ (ジフェニルアミノ) トリフェニルアミン)

TDAPB (1, 3, 5-トリ [(ジフェニルアミノ) フェニル] ベンゼン)

さらに発光層材料としてはジスチリルアリーレン誘導体 (DPVBi) やオリゴチオフェン誘導体 (BMA-3T) などが考えられる。

【 0 0 3 3 】

【実施例】

実施例 1

第一の実施例としては図 2 に示す概略図により、ガラス基板上の ITO 電極上に導電性液晶を真空蒸着してなる発光デバイス構造を示す。図 2 (a) は底面図、図 2 (b) は AA' 線断面図を示す。

【 0 0 3 4 】

図 2 において、11 は陽極側のガラス基板であり、12 は正孔注入用の陽極電極としての ITO 層を示し、13 は二つの電極間に真空蒸着によって形成される

導電性液晶層の導電性の低い液晶非配向部分を示し、14は導電性液晶層の導電性の高い液晶配向部分、15は発光層で、16は陰極電極である。

【0035】

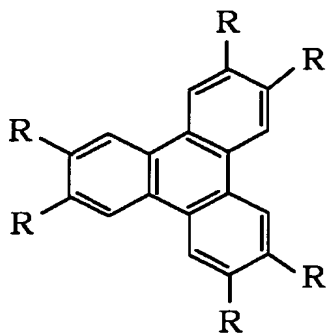
ここで、12のITO電極はIn90wt%，Sn10wt%のターゲットとを用いてArガスを200sccm，O₂ガスを3sccmで200℃の基板加熱のもとでスパッタ成膜を行った。スパッタ成膜後の仕事関数は約4.35eVであるが、この膜を低圧水銀ランプUV光照射して仕事関数を約4.6eVに高めて用いた。ITO膜厚は70nmに設定した。

【0036】

13，14の導電性液晶層は下記の構造式に示すHHOT（ヘキサキスヘキシロキシトリフェニレン）を用いた。HHOTは図2のITO基板を作成後、真空槽中で内部を $2.67 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-5} \text{ torr}$)以下に減圧した後に抵抗加熱蒸着法で蒸着した。HHOTの膜厚は約35nmの厚さに形成した。蒸着圧力は $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-5} \text{ torr}$)で約0.1nm/secの蒸着レートで蒸着した。HHOTの移動度はタイムオブフライト法によると約70℃以下では $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の移動度を持つ。

【0037】

【化1】



HHOT R = C₆H₁₃O

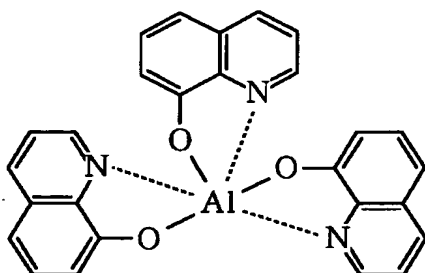
【0038】

15の発光層は下記の構造式に示すAlq3を用いた。この発光層の膜厚は6

0 nmに設定して真空蒸着によってHHOT上に形成した。蒸着圧力は $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-5} \text{ torr}$)で約 0.1 nm/sec の蒸着レートで蒸着した。

【0039】

【化2】



Alq 3

【0040】

16の陰極電極としては第一層にAlLi (1.8 wt %) 合金膜を真空蒸着によって50 nm形成し、その上に第二層としてAl電極層を150 nmの厚さに真空蒸着によって形成して用いた。

【0041】

13および14の導電性液晶層の配向部分と非配向部分は蒸着後すべての導電性液晶部分がアモルファス状態で非配向状態になっているものに対して、GaAlAsレーザー (ビーム径約 $20 \mu\text{m}$ 、10 mW) を部分的に照射して照射部分の液晶層の配向を変化させ導電率を向上させた。

【0042】

このようにして、ITO電極上にHHOT (13の非配向層と14の配向層)、発光層、陰極金属を逐次蒸着して電極間に有機層を多層構成した素子を作成し、一定電圧を印加することで素子を流れる電流量が導電性液晶層の配向部分14と非配向部分13で異なり配向部分のみで発光するエレクトロルミネッセンス発光素子を実現することができた。図2において17に発光部位、18に非発光部

位を示す。

【 0 0 4 3 】

照射部分と非照射部分での $12\text{ V} / 100\text{ nm}$ の電界印加時の電流量、発光量の違いを次の表 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 1】

表 1

	電流量 (mA/cm^2)	輝度 (cd/m^2)
レーザー照射部 (配向部分)	3.593	120
レーザー非照射部 (非配向部分)	0.05	1.5

【 0 0 4 5 】

実施例 2

第二の実施例としては図 3 に示すガラス基板上の ITO 電極と AlLi 合金が交差した 1 画素の導電性液晶部の液晶分子を高電圧印加によって配向させ導電性を向上させた構成を示す。

【 0 0 4 6 】

図 3 において 51 は陽極側のガラス基板であり、52 は正孔注入用の陽極電極としての ITO 層を示し、53、54 は二つの電極間に真空蒸着によって形成される導電性液晶層を示し、53 は非配向性導電性液晶層であり、54 は配向性導電性液晶層である。55 は保護層、56 は発光層、57 は陰極電極である。

【 0 0 4 7 】

ここで、52 の ITO は $\text{In}90\text{ wt} \%$ 、 $\text{Sn}10\text{ wt} \%$ のターゲットとを用いて Ar ガスを 200 sccm 、 O_2 ガスを 3 sccm で 200°C の基板加熱のもとでスパッタ成膜を行った。スパッタ成膜後の仕事関数は約 4.35 eV であるがこの膜を低圧水銀ランプ UV 光照射して仕事関数を約 4.6 eV に高めて用

いた。ITO膜厚は70nmに設定した。

【0048】

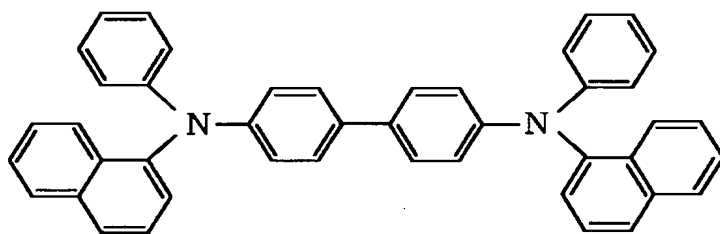
53, 54の導電性液晶層はHHOT（ヘキサキスヘキシロキシトリフェニレン）を用いた。HHOTは図3のITO基板を作成後、真空槽中で内部を $2.67 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-5} \text{ torr}$)以下に減圧した後に抵抗加熱蒸着法で蒸着した。HHOTの膜厚は約35nmの厚さに形成した。蒸着圧力は $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-5} \text{ torr}$)で約 0.1 nm/sec の蒸着レートで蒸着した。HHOTの移動度はタイムオブフライト法によると約70℃以下では $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を持つ。

【0049】

56の発光層と53, 54の液晶層の間に保護層として下記の構造式に示す α NPDの蒸着層を厚さ60nmに蒸着圧力は $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-5} \text{ torr}$)で約 0.1 nm/sec の蒸着レートで真空蒸着により形成した。

【0050】

【化3】



α NPD

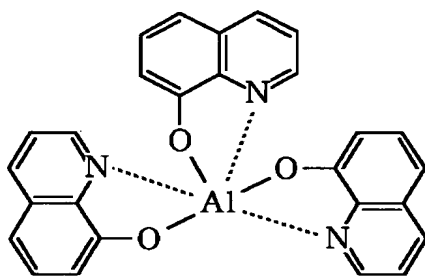
【0051】

56の発光層は複数の発光波長を取れるようにマスク蒸着により異なる有機層を用いた。有機層のホスト材料としては下記の構造式に示すAlq3（wt%）を用いて、ドーピング材料として下記の構造式に示すペリレン（5wt%）を用いて発光波長を短波長側にシフトさせた層と、下記の構造式に示すDCM（スチリル系色素）（5wt%）を用いて発光波長を長波長側にシフトさせた層、

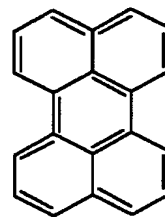
そして中心波長にはドーパントを用いないAlq 3層を用いた。この発光層の膜厚は60nmに設定して真空蒸着によってHHOT上に形成した。蒸着圧力は $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-5} \text{ torr}$)で約0.1nm/secの蒸着レートで蒸着した。

【0052】

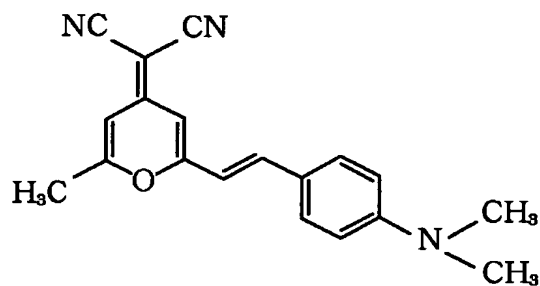
【化4】



Alq 3



ペリレン



DCM

【0053】

57の陰極電極としては第一層にAlLi (1.8wt%)合金膜を真空蒸着によって50nm形成し、その上に第二層としてAl電極層を150nmの厚さに真空蒸着によって形成して用いた。

【0054】

このようにして、ITO電極上にHHOT、導電性液晶層、保護層、発光層、

陰極金属を逐次蒸着して電極間に有機層を多層構成した素子を作成した後に、素子の温度を75℃に昇温することで素子を通れる電流量を増加させエレクトロルミネッセンス発光を実現することができた。

【0055】

本実施例では、導電性液晶層の電導度を変化させるために高電界の印加によるEL発光しきい値の変化を利用した。駆動電界を5V/100nmに設定して、15V/100nmの電界を3分印加する部分と、印加しない部分で5V/100nmでの導電性を変化させた。15V/100nmの電界を3分印加した部分で導電性が上がり、発光量を増大させることができる。次の表2に電流量及び発光量の値を示す。(処理、測定とも30℃)

【0056】

【表2】

表 2

	電流量 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)
電界印加部	12	300
電界非印加部	0.05 以下	0

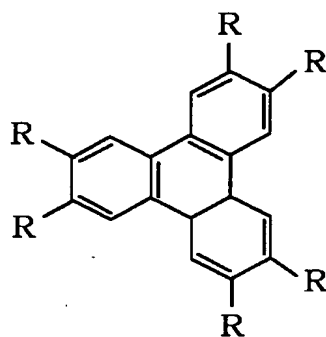
【0057】

実施例3

第三の実施例としては、図3に示す構成で、液晶物質をディスコティックディスプレイオーダー相を有する下記の構造式に示すHPOT（ヘキサキスペンチロキソトリフェニレン）を用いた。本構成では導電性液晶層の導電性の選択的改善を実施例1と同様にGaAlAsレーザー（ビーム径約20μm、10mW）を部分的に照射することで行った。この二点以外は実施例2と本実施例は同様である。

【0058】

【化 5】

HPOT $R = C_5H_{11}O$

【0 0 5 9】

このようにして、ITO電極上にHPOT（図3、53の非配向層と54の配向層）、発光層、陰極金属を逐次蒸着して電極間に有機層を多層構成した素子を作成し、一定電圧を印加することで素子を流れる電流量が導電性液晶層の配向部分54と非配向部分53で異なり配向部分のみで発光するエレクトロルミネッセンス発光素子を実現することができた。

【0 0 6 0】

照射部分と非照射部分での12V/100nmの電界印加時の電流量、発光量の違いを次の表3に示す。

【0 0 6 1】

【表 3】

表 3

	電流量 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)
レーザー照射部 (配向部分)	11.5	500
レーザー非照射部 (非配向部分)	2.3	90

【 0 0 6 2 】

また、照射部分と非照射部分での $10\text{ V} / 100\text{ nm}$ の電界印加時の電流量、発光量の違いを次の表 4 に示す。

【 0 0 6 3 】

【表 4】

表 4

	電流量 (mA/cm^2)	輝度 (cd/m^2)
レーザー照射部 (配向部分)	3.0	110
レーザー非照射部 (非配向部分)	0.4	18

【 0 0 6 4 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、導電率の異なる、導電性液晶層を電極上に作り込むことでメモリー性の EL 発光素子を作ることができる。従来の EL 発光素子は描画内容の記録性（メモリー性）を有していなかったが、本発明によると同一電圧で駆動しても発光輝度の異なる発光が得られ、記録性 EL 発光素子の実現できた。この効果は表示素子だけでなく、メモリー素子としても用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の導電性液晶素子の一実施態様を示す概略断面図である。

【図 2】

本発明の実施例 1 の EL 発光素子を示す概略断面図である。

【図 3】

本発明の実施例 2 の EL 発光素子を示す概略断面図である。

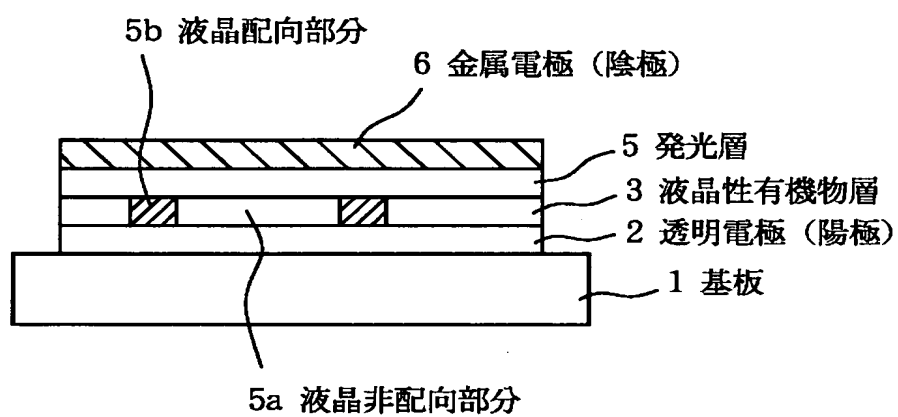
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 透明電極（陽極）
- 3 液晶性有機物層
- 5 発光層
 - 5 a 液晶非配向部分
 - 5 b 液晶配向部分
- 6 金属電極（陰極）
 - 1 1 ガラス基板
 - 1 2 I T O 層
 - 1 3 液晶非配向部分
 - 1 4 液晶配向部分
 - 1 5 発光層
 - 1 6 陰極電極
 - 1 7 発光部位
 - 1 8 非発光部位
- 5 1 ガラス基板
- 5 2 I T O 層
- 5 3 非配向性導電性液晶層
- 5 4 配向性導電性液晶層
- 5 5 保護層
- 5 6 発光層
- 5 7 陰極電極

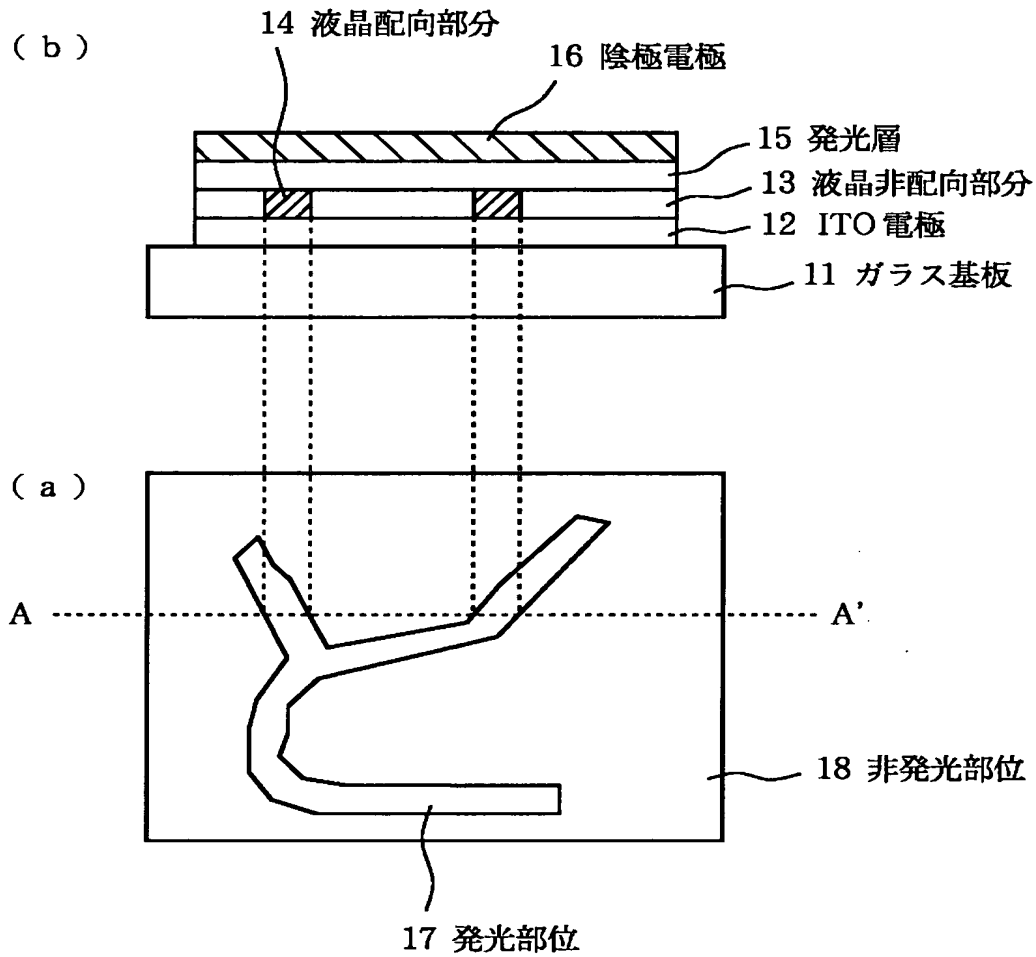
【書類名】

図面

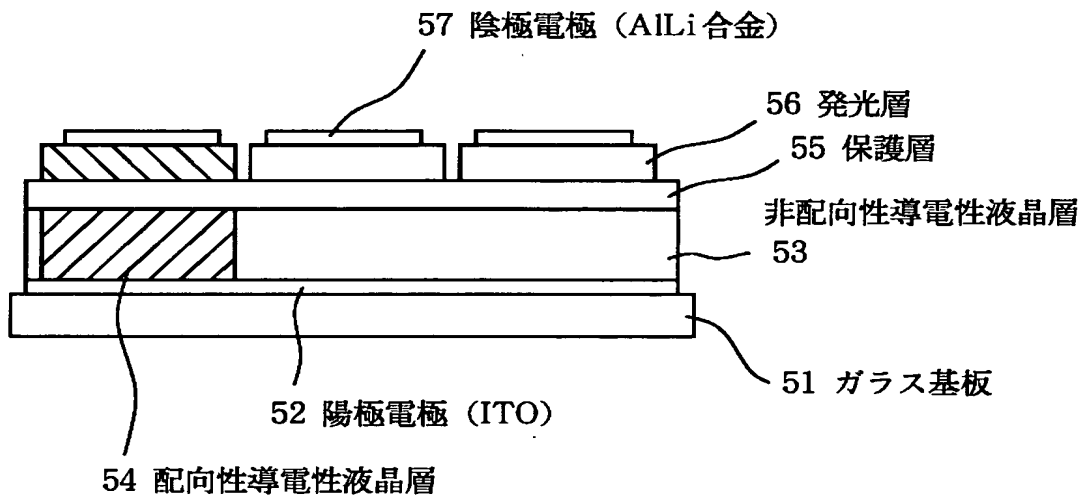
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 メモリー性を有し、同一電圧で駆動しても発光輝度の異なる発光が得られる導電性液晶素子を提供する。

【解決手段】 基板 1 上に透明電極（陽極） 2 を設け、該透明電極 2 の上に液晶性有機物層 3 と発光層 5 および金属電極（陰極） 6 をこの順に形成してなり、該液晶性有機層 3 が導電性の低い液晶非配向部分 5 a と導電性の高い液晶配向部分 5 b からなる導電性の異なる複数の領域で形成されている導電性液晶素子。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社